

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-119329
(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
B32B 27/32
C08F 8/46
C08L 23/04
C09J123/04
C09J151/06

(21)Application number : 2001-309854

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 05.10.2001

(72)Inventor : IKEDA MUTSUO

(54) ADHESIVE POLYMER COMPOSITION AND LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive polymer composition which is particularly suitable as an adhesive in production of a laminate of a polyolefin-based resin with a gas barrier resin such as a saponified product of ethylene-vinyl acetate copolymer and to provide the laminate of the polyolefin-based resin with the gas barrier resin using the adhesive polymer composition.

SOLUTION: This adhesive polymer composition comprises (A) 5-95 wt.% unsaturated carboxylic acid or its derivative-modified ethylene- α -olefin copolymer obtained by melting and kneading a linear ethylene- α -olefin copolymer having 6-12 carbon numbers of the α -olefin under a condition of 3,000 to 70,000/sec shear rate by a screw extruder in the presence of an unsaturated carboxylic acid or its derivative and a radical generator to modify the copolymer and (B) 95-5 wt.% ethylene-based polymer other than the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.05.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-119329

(P2003-119329A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 L 23/26		C 08 L 23/26	4 F 1 0 0
B 32 B 27/32	103	B 32 B 27/32	4 J 0 0 2
C 08 F 8/46		C 08 F 8/46	4 J 0 4 0
C 08 L 23/04		C 08 L 23/04	4 J 1 0 0
C 09 J 123/04		C 09 J 123/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-309854(P2001-309854)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22) 出願日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(72) 発明者 池田 瞳子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 嘉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性重合体組成物及びそれを用いた積層体

(57) 【要約】

【目的】 特にポリオレフィン系樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物等のガスバリア性樹脂との積層体を製造するにおける接着剤として好適な接着性重合体組成物、及び、該接着性重合体組成物を用いたポリオレフィン系樹脂とガスバリア性樹脂との積層体を提供する。

【構成】 下記の(A)成分、及び(B)成分を含有してなる接着性重合体組成物、及び、該接着性重合体組成物からなる層を介して、ポリオレフィン系樹脂層とエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物等のガスバリア性樹脂の層とが積層されてなる積層体。

(A) α -オレフィンの炭素数が6～12の直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体を、不飽和カルボン酸又はその誘導体、及びラジカル発生剤の存在下、スクリュー押出機により剪断速度3,000～70,000/秒の条件下で溶融混練することにより変性した不飽和カルボン酸又はその誘導体変性エチレン- α -オレフィン共重合体；5～95重量%

(B) 前記(A)成分以外のエチレン系重合体；95～5重量%

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分、及び(B)成分〔但し、二成分の重量%はこの二成分の合計100重量%に対するものである。〕を含有してなることを特徴とする接着性重合体組成物。

(A) α -オレフィンの炭素数が6～12の直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体を、不飽和カルボン酸又はその誘導体、及びラジカル発生剤の存在下、スクリュー押出機により剪断速度3,000～70,000／秒の条件下で溶融混練することにより変性した不飽和カルボン酸又はその誘導体変性エチレン- α -オレフィン共重合体；5～95重量%

(B) 前記(A)成分以外のエチレン系重合体；95～5重量%

【請求項2】 (A)成分の変性エチレン- α -オレフィン共重合体が、スクリュー回転数200～2,000 rpmで溶融混練することにより変性したものである請求項1に記載の接着性重合体組成物。

【請求項3】 (A)成分の変性エチレン- α -オレフィン共重合体が、二軸押出機で溶融混練することにより変性したものである請求項1又は2に記載の接着性重合体組成物。

【請求項4】 (A)成分における直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体が、エチレンと α -オレフィンとのメタロセン系触媒による共重合体である請求項1乃至3のいずれかに記載の接着性重合体組成物。

【請求項5】 (A)成分におけるメタロセン系触媒による直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体が、温度上昇溶離分別の溶出曲線が単一ピークを有するものである請求項4に記載の接着性重合体組成物。

【請求項6】 (B)成分のエチレン系重合体が、エチレン単独重合体、又は/及び、 α -オレフィンの炭素数が3～18の直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体である請求項1乃至5のいずれかに記載の接着性重合体組成物。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の接着性重合体組成物からなる層を介して、ポリオレフィン系樹脂層と他樹脂の層とが積層されてなることを特徴とする積層体。

【請求項8】 他樹脂が、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、及びポリエステル系樹脂からなるガスバリア性樹脂の群から選択されたいずれかの樹脂である請求項7に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、及びポリエステル系樹脂等のガスバリア性樹脂の層を含む各種積層体、特にポリオレフィン系樹脂とこれらのガスバリア性樹脂との積層体を製造するにおける接着剤として好適な

2

接着性重合体組成物、及び、該接着性重合体組成物を用いたポリオレフィン系樹脂とこれらのガスバリア性樹脂との積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、エチレン系樹脂やプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂は、その優れた成形加工性、機械的特性、水蒸気バリア性、耐薬品性、熱封着性等を生かして各種の包装・容器用資材として多く用いられているが、酸素ガスや炭酸ガス等のガスバリア性や、フレーバー性や保香性等の耐内容物性等が劣り、又、成形方法や樹脂の種類によっては表面光沢性や透明性等の意匠性にも劣るという欠点がある。

【0003】そして、ポリオレフィン系樹脂におけるこれらの欠点を改良する方法として、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂等の各種樹脂を積層した積層体の形態が採られており、その際、ポリオレフィン系樹脂がこれらの各種樹脂との接着が不良であるため、両者間に接着剤層を介して積層体とすることが行われている。

【0004】そして、その接着剤層として、従来より、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体による変性エチレン系樹脂と未変性エチレン系樹脂との混合物からなる各種の接着性組成物が知られており、更に、それらの中でも、組成分布の均一性による接着性の向上を期待し、従前のチーグラー系触媒等に代えてメタロセン系触媒による直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体を用い、その変性物と他の未変性エチレン系樹脂との混合物、又はその未変性物と他の変性エチレン系樹脂との混合物、又はその変性物と未変性物との混合物等からなる接着性組成物も数多く提案されている（例えば、特開平6-206946号、同6-206947号、同6-207058号、同6-207062号、同7-102133号、同8-41261号、同8-208915号、同8-283684号、同9-3137号、同9-3138号、同9-87603号等各公報参照。）。しかしながら、従来知られているいずれの接着性組成物も、特に、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、及びポリエステル系樹脂等のガスバリア性樹脂との接着において、市場の要求を十分に満足させ得るには到っていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、及びポリエステル系樹脂等のガスバリア性樹脂の層を含む各種積層体、特にポリオレフィン系樹脂とこれらのガスバリア性樹脂との積層体を製造するにおける接着剤として好適な接着性重合体組成物、及び、該接着性重合体組成物を用いたポリオレフィン系樹脂とこれらのガスバ

リア性樹脂との積層体、を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の変性エチレン系重合体を用いた重合体組成物が前記目的を達成できることを見出しあり本発明に到達したもので、即ち、本発明は、下記の(A)成分、及び(B)成分〔但し、二成分の重量%はこの二成分の合計100重量%に対するものである。〕を含有してなる接着性重合体組成物、及び、該接着性重合体組成物からなる層を介して、ポリオレフィン系樹脂層と、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物、及びポリエステル系樹脂からなるガスバリア性樹脂の群から選択されたいずれかの樹脂の層とが積層されてなる積層体、を要旨とする。

【0007】(A) α -オレフィンの炭素数が6~12の直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体を、不飽和カルボン酸又はその誘導体、及びラジカル発生剤の存在下、スクリュー押出機により剪断速度3,000~70,000/秒の条件下で溶融混練することにより変性した不飽和カルボン酸又はその誘導体変性エチレン- α -オレフィン共重合体；5~95重量% (B) 前記(A)成分以外のエチレン系重合体；95~5重量%

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の接着性重合体組成物を構成する(A)成分の不飽和カルボン酸又はその誘導体変性エチレン- α -オレフィン共重合体は、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体を、変性剤としての不飽和カルボン酸又はその誘導体、及びラジカル発生剤の存在下、スクリュー押出機で溶融混練することにより変性してなるものである。

【0009】その直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体における α -オレフィンとしては、例えば、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の炭素数が6~12の α -オレフィンであることが必須であり、 α -オレフィンの炭素数がその範囲外では、接着性重合体組成物としての接着性が不足することとなる。尚、 α -オレフィンの炭素数が前記範囲を満足する限り、二種以上の α -オレフィンが共重合した三元以上の共重合体であってもよく、又、例えば、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、1,4-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロヘキサジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン等の非共役ジエンが更に共重合した三元以上の共重合体であってもよい。

【0010】又、本発明における直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体としては、従来より汎用されているチグラー系触媒等による共重合体より、メタロセン系触媒による共重合体であるのが好ましい。メタロセン系触媒による直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体は、例えば、特開昭58-19309号、同59-95292号、同60-35005号、同60-35006号、同60-35007号、同60-35008号、同60-35009号、同61-130314号、特開平3-163088号の各公報、欧州特許公開第420436号公報、米国特許第5055438号明細書、及び国際公開WO91/04257号公報等に記載されている、メタロセン系触媒、特にメタロセン・アルモキサン系触媒を用い、又は、例えば、国際公開WO92/01723号公報等に記載されている、メタロセン化合物と該化合物と反応して安定なアニオンとなる化合物からなる触媒を用い、例えば、気相法、スラリー法、溶液法、高圧イオン重合法等の重合法、中で好ましくは高圧イオン重合法によって製造することができる。

【0011】更に、そのメタロセン系触媒による直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体としては、温度上昇溶離分別の溶出曲線が单一ピークを有するものが好ましく、又、その单一ピークの温度は90°C以下であるのが好ましい。

【0012】尚、ここで、温度上昇溶離分別(Temperature Rising Elution Fractionation; TREF)とは、公知の分析法であって、原理的には、高温でポリマーを溶媒に完全に溶解させた後に冷却して、溶液中に存在させておいた不活性担体の表面に薄いポリマー層を形成させる。このとき、結晶化し易い高結晶性成分から結晶化しにくい低結晶性若しくは非晶性成分の順にポリマー層が形成される。次いで、連続又は段階的に昇温すると、前記と逆に、低結晶性若しくは非晶性成分から溶出し、最後に高結晶性成分が溶出する。この各温度での溶出量と溶出温度によって描かれる溶出曲線からポリマーの組成分布を分析するものであり、測定方法の詳細については、例えば、Journal of Applied Polymer Science, Vol.26, 4217~4231(1981)に記載されている。

【0013】尚、本発明における直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体は、接着性重合体組成物としての成形加工性、材料強度、及び接着性等の面から、密度が0.850~0.960 g/cm³であるのが好ましく、0.850~0.915 g/cm³であるのが特に好ましい。又、JIS K7210に準拠して190°C、21.18 N荷重で測定したメルトフローレートが0.01~50 g/10分であるのが好ましく、0.1~40 g/10分であるのが特に好ましい。

【0014】又、変性剤としての不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレ

イン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロタル酸、エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、又は、その無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステル等の誘導体が挙げられ、中で、不飽和ジカルボン酸又はその無水物、特にマレイン酸又はその無水物が好ましい。

【0015】又、ラジカル発生剤としては、具体的には、例えば、ジ-*t*-ブチルバーオキシド、*t*-ブチルクミルバーオキシド、ジクミルバーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(*t*-ブチルバーオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルバーオキシド類、*t*-ブチルバーオキシアセテート、*t*-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルバーオキシビラート、*t*-ブチルバーオキシベンゾエート、*t*-ブチルバーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキシン-3等のバーオキシエステル類、3,5,5-トリメチルヘキサンイルバーオキシド、オクタノイルバーオキシド、ベンゾイルバーオキシド等のジアシルバーオキシド類、*t*-ブチルヒドロバーオキシド、クメンヒドロバーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒドロバーオキシ)ヘキサン等のヒドロバーオキシド類、メチルエチルケトンバーオキシド、シクロヘキサンバーオキシド等のケトンバーオキシド類等の有機過酸化物類、及び、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、アゾジ-*t*-ブタン等のアゾ化合物類等が挙げられ、中で、有機過酸化物類が好ましい。

【0016】前記不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び前記ラジカル発生剤は、前記直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体の変性に当たり、直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体100重量部に対して、不飽和カルボン酸又はその誘導体は0.01~2.5重量部程度、及びラジカル発生剤は0.001~1.0重量部程度が用いられる。

【0017】そして、本発明の接着性重合体組成物を構成する(A)成分の不飽和カルボン酸又はその誘導体変性エチレン- α -オレフィン共重合体は、前記不飽和カルボン酸又はその誘導体、及び前記ラジカル発生剤の存在下、スクリュー押出機で変性するにおいて、剪断速度3,000~70,000/秒の条件下で溶融混練することを必須とし、剪断速度3,300~60,000/秒の条件下とするのが好ましく、剪断速度3,500~

55,000/秒の条件下とするのが特に好ましい。剪断速度が前記範囲未満では、接着性重合体組成物として十分な接着力を発現し得ないこととなり、一方、前記範囲超過では、変性エチレン- α -オレフィン共重合体中にゲルやヤケ樹脂等が生じ、それが接着性重合体組成物中でフィッシュアイやツツ等となって接着力の低下を来すと共に、積層体としたときに表面外観の低下を来すこととなる。

【0018】尚、ここで、スクリュー押出機の剪断速度は、例えば、日本製鋼所技報(No. 54, 1998年8月発行)に記載されているように、下記式により求めることができる。

$$\gamma = (\pi \times D \times N) / (60 \times \delta)$$

【0019】式中、 γ はスクリューとシリンダー間の剪断速度(1/秒)、Dはスクリュー外径(mm)、Nはスクリュー回転数(rpm)、 δ はスクリューとシリンダー間のクリアランス(mm)である。

【0020】又、本発明において、前記剪断速度を達成するためには、スクリュー押出機のスクリュー回転数を200~2,000 rpmとするのが好ましく、300~1,800 rpmとするのが更に好ましく、400~1,500 rpmとするのが特に好ましい。

【0021】又、スクリュー押出機としては、一軸押出機であってもよいが、二軸押出機であるのが好ましい。二軸押出機は、スクリュー径(D)に対するスクリュー長さ(L)の比(L/D)、二軸の回転方向の異同、及び二軸の噛み合い形態(例えば、分離型、接触型、部分噛み合い型、完全噛み合い型等)等により混練特性が異なるが、本発明においては、L/Dが1.0~1.00、回転方向が同方向、噛み合い形態が部分又は完全噛み合い型のものが好適である。

【0022】本発明の接着性重合体組成物を構成する(B)成分のエチレン系重合体は、前記(A)成分以外のエチレン系重合体であって、具体的には、例えば、分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状高密度ポリエチレン等のエチレンの単独重合体、エチレンと、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物との共重合体、及び、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、4,4-ジメチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン等の炭素数3~18の α -オレフィンとの直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられ、中で、エチレンの単独重合体、及び、炭素数3~18の α -オレフィンとの直鎖状エチレン- α -オレフィン共重合体が好ましい。

【0023】尚、本発明における(B)成分のエチレン系重合体としても、前記(A)成分における直鎖状エチ

レン- α -オレフィン共重合体と同様の理由から、密度が0.850~0.960 g/cm³であるのが好ましく、0.850~0.915 g/cm³であるのが特に好ましい。又、JIS K7210に準拠して190°C、21.18N荷重で測定したメルトフローレートが0.01~50 g/10分であるのが好ましく、0.1~40 g/10分であるのが特に好ましい。

【0024】本発明の接着性重合体組成物は、前記(A)成分の変性エチレン- α -オレフィン共重合体、及び前記(B)成分のエチレン系重合体を含有してなり、この二成分の合計100重量%に対して、(A)成分为5~95重量%、(B)成分为95~5重量%の組成割合であることが必須であり、(A)成分为10~60重量%、(B)成分为90~40重量%であるのが好ましい。(A)成分の変性エチレン- α -オレフィン共重合体の割合が前記範囲未満で(B)成分のエチレン系重合体の割合が前記範囲超過では、接着性重合体組成物として接着力が不足し、一方、(A)成分の変性エチレン- α -オレフィン共重合体の割合が前記範囲超過で(B)成分のエチレン系重合体の割合が前記範囲未満では、接着性重合体組成物として接着力が不足すると共に、積層体としたときに表面外観の低下を来すこととなる。

【0025】尚、本発明の接着性重合体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記(A)成分及び(B)成分の外に、他のポリオレフィン系樹脂やゴム等を含有していてもよく、更に、必要に応じて、粘着性付与剤、及び、通常用いられる各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、中和剤、滑剤、ブロッキング防止剤、分散剤、流動性改良剤、離型剤、難燃剤、着色剤、充填剤等が添加されていてよい。

【0026】本発明の接着性重合体組成物は、(A)成分为前記変性エチレン- α -オレフィン共重合体、及び(B)成分为前記エチレン系重合体、並びに、その他必要に応じて用いられる樹脂やゴム、添加剤等を、タンブラー式ブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等により均一に混合した後、一軸又は二軸押出機、ロール、バンパリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等により溶融混練することにより調製される。

【0027】本発明の接着性重合体組成物は、従来公知の方法により、被着材上にアンカーコート剤を介して又は介さずして、逐次押出ラミネート、サンドイッチ押出ラミネート、共押出ラミネートする方法、並びに、被着材と接着性重合体組成物、及び、更に異種樹脂や同種樹脂とを共押出す方法等により積層体とされてフィルム状又はシート状に成形され、或いは、更に延伸加工に付されて延伸物とされ、又、真空成形、圧空成形等の熱成形に付され、又は、共押出ブロー成形されて容器状に賦

形されるが、共押出による積層体を製造するのに好適である。

【0028】ここで、その被着材としては、具体的には、例えば、本発明の接着性重合体組成物からなる層の一方側のものとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、他方側のものとして、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ナイロンMXD6、ナイロン6/66等のポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物、及び、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート等のポリエスチル系樹脂等のガスバリア性樹脂、並びに、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン(GPPS樹脂)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS樹脂)、ステレーン-アクリロニトリルグラフト重合体(ABS樹脂)等のポリスチレン系樹脂等が挙げられ、後者の中では、前記ガスバリア性樹脂が好適である。

【0029】尚、本発明における被着材としては、前記各種樹脂の未延伸又は延伸フィルム又はシートの外、それらの表面に印刷等が施された印刷フィルム又はシート、アルミニウム、銅、鉄等の金属の箔、板等の金属製、及び、紙、板紙等の紙製等のものも挙げられる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例において、接着性重合体組成物の(A)成分为変性エチレン- α -オレフィン共重合体、及び(B)成分为エチレン系重合体としては以下のものを用いた。

【0031】(A) 変性エチレン- α -オレフィン共重合体

A-1：エチレンと1-ヘキセンとのメタロセン系触媒による共重合体であって、温度上昇溶離分別の溶出曲線が単一ピークを有し、密度が0.880 g/cm³、190°Cでのメルトフローレートが30 g/10分の直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体100重量部と、無水マレイン酸0.8重量部、及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン0.04重量部と、ヘンシェルミキサーで均一に混合した後、シリンドー内径30 mm、スクリューとシリンドーとのクリアランス0.4 mm、L/D 5.2.5の二軸押出機(日本製鋼所製「TEX30α」)によりシリンドー温度200°C、同方向回転のスクリュー回転数300 rpm、剪断速度3,699/sで溶融混練することにより変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

【0032】A-2：溶融混練時のスクリュー回転数を500 rpmとし、剪断速度を6,165/sとした外

は、前記A-1と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

A-3：溶融混練時のスクリュー回転数を1,500 rpmとし、剪断速度を18,496/秒とした外は、前記A-1と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

【0033】A-4：エチレンと1-オクテンとのメタロセン系触媒による共重合体であって、温度上昇溶離分別の溶出曲線が单一ビークを有し、密度が0.880 g/cm³、190°Cでのメルトフローレートが18 g/10分の直鎖状エチレン-1-オクテン共重合体を用いた外は、前記A-2と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-オクテン共重合体。

【0034】A-5：シリンドー内径4.5 mm、スクリューとシリンドーとのクリアランス0.4 mm、L/D 5.2.5の二軸押出機（日本製鋼所製「TEX44α-II」）によりシリンドー温度200°C、同方向回転のスクリュー回転数300 rpm、剪断速度5,553/秒で溶融混練することにより変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

A-6：溶融混練時のスクリュー回転数を500 rpmとし、剪断速度を9,255/秒とした外は、前記A-5と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

【0035】A-7（比較例用）：溶融混練時のスクリュー回転数を100 rpmとし、剪断速度を1,233/秒とした外は、前記A-1と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

A-8（比較例用）：溶融混練時のスクリュー回転数を100 rpmとし、剪断速度を1,851/秒とした外は、前記A-5と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-ヘキセン共重合体。

A-9（比較例用）：エチレンと1-ブテンとのメタロセン系触媒による共重合体であって、温度上昇溶離分別の溶出曲線が单一ビークを有し、密度が0.885 g/cm³、190°Cでのメルトフローレートが3.5 g/10分の直鎖状エチレン-1-ブテン共重合体を用いた外は、前記A-6と同様に変性した無水マレイン酸変性直鎖状エチレン-1-オクテン共重合体。

【0036】(B) エチレン系重合体

B-1：密度が0.953 g/cm³、190°Cでのメルトフローレートが2.5 g/10分の、チーグラー系触媒によるエチレンの単独重合体。

B-2：エチレンとプロピレンとのチーグラー系触媒による共重合体であって、密度が0.860 g/cm³、190°Cでのメルトフローレートが3.5 g/10分の直鎖状エチレン-プロピレン共重合体。

【0037】尚、前記の温度上昇溶離分別の溶出曲線は以下の方法により作成した。

<温度上昇溶離分別の溶出曲線>測定装置として、試料

を溶解温度の差を利用して分別する温度上昇溶離分別（TREF）機構と、分別された区分を更に分子サイズで分別するサイズ排除クロマトグラフ（Size Exclusion Chromatography; SEC）をオンラインで接続したクロス分別装置（三菱化学社製「CFC T150A」）を使用した。溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用い、濃度が4 mg/mlとなるようにポリマーを140°Cで溶解し、これを測定装置のサンプルループ内に注入する。サンプルループ内の試料溶液を、不活性担体であるガラスピーズが充填された内径4 mm、長さ150 mmのTREF装置付属のステンレス製カラムに注入した後、1°C/分の速度で140°Cから0°Cまで冷却し、不活性担体表面にコーティングする。該カラムを0°Cで30分間保持した後、0°Cの温度で溶解している成分2 mlを1 ml/分の流速でTREFカラムからSECカラム（昭和電工社製「AD80M/S」、3本）に注入する。SECで分子サイズの分別が行われている間に、TREFカラムを次の溶出温度（5°C）に昇温し、その温度で30分間保持した後、SECカラムに注入するという操作を繰り返す。SECでの各溶出区分の測定は39分間隔で行った。溶出温度は、0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、49、52、55、58、61、64、67、70、73、76、79、82、85、88、91、94、97、100、102、120、140°Cの各温度とし、段階的に昇温した。SECカラムで分子サイズに分別された溶液は、装置付属の赤外分光光度計でポリマー濃度に比例する吸光度を測定（波長3.42 μのメチレンの伸縮振動で検出）し、各溶出温度区分のクロマトグラムを得る。内蔵のデータ処理ソフトを用い、得られた各溶出温度区分のクロマトグラムのベースラインを引き、演算処理する。各クロマトグラムの面積を積分し、積分溶出曲線を計算する。又、この積分溶出曲線を温度で微分して微分溶出曲線を計算する。計算結果の作図をプリンターに出力し、出した微分溶出曲線の作図は、横軸に溶出温度を100°C当たり89.3 mm、縦軸に微分量（全積分溶出量を1.0に規格化し、1°Cの変化量を微分量とした。）0.1当たり76.5 mmで行った。

【0038】実施例1～3、比較例1～3

表1に示す(A)成分の変性エチレン-α-オレフィン共重合体と(B)成分のエチレン系重合体をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、6.5 mm径の一軸押出機に供給し、180°Cで溶融混練してストランド状に押し出し、カッティングすることにより、ペレット状の接着性重合体組成物を製造した。

【0039】得られた各接着性重合体組成物を中間層用として4.0 mm径の一軸押出機で溶融混練すると共に、内層用樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（日本ボリケム社製「ノバテックLLDPE SF8402」）を6.5 mm径の一軸押出機で、外層用樹脂として

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹化物（クラレ社製「エバール F 101A」）を40mm径の一軸押出機で、それぞれ溶融混練し、210°Cに設定した環状ダイより共押出して50m/minの成形速度でインフレーション成形することにより、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂内層40μm/接着性重合体組成物層10μm/エチレン-酢酸ビニル共重合体樹化物外層20μm、の3種3層の層構成の積層体を製造した。

【0040】得られた各積層体について、以下に示す方法で接着強度を測定し、結果を表1に示した。 *10

表1

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
接着性重合体組成物									
(A) 着色マリ (試験品)	A-1	20							
-α-オクタイン	A-2		20						
共重合体	A-3			20					
	A-4				20				
	A-5					20			
	A-6						20		
	A-7							20	
	A-8								20
	A-9								
(B) パル系 (試験品)									
重合体	B-1	50	50	60	50	50	50	50	50
	B-2	30	30	30	30	30	30	30	30
接着強度 (g/mm)									
外層/重合体組成物層	100	200	300	250	130	270	20	20	10

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹化物、及びポリエステル系樹脂等のガスバリア性樹脂の層を含む各種積層体、特にポリオレフィン系樹脂とこれらのガスバリア性樹脂と※

* <接着強度>得られた積層体から幅5mmに切り出した短冊状サンプルを用い、JIS K 6854に準拠して、その一端のエチレン-酢酸ビニル共重合体樹化物外層と接着性重合体組成物層との間を予め剥離し、剥離速度50mm/minで23°CでT形剥離試験を行った。尚、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂内層と接着性重合体組成物層との間は剥離できなかった。

【0041】

【表1】

※の積層体を製造するにおける接着剤として好適な接着性重合体組成物、及び、該接着性重合体組成物を用いたポリオレフィン系樹脂とこれらのガスバリア性樹脂との積層体、を提供することができる。

フロントページの続き

(S1) Int.CI.

C 0 9 J 151/06

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 J 151/06

F ターム(参考) 4F100 AK01C AK03B AK04A AK41C
AK46C AK62A AK62B AK63
AK66B AK69C AL05A AL07A
BA03 BA07 BA10B BA10C
BA15 DA01 EH17A EH20
GB15 GB16 JD02 JK06 JL08A
JL11A YY00A
4J002 BB04X BB05W BB21W GF00
GJ00
4J040 DA031 DA032 DA121 DA122
DL041 DL042 DL061 DL062
DL071 DL072 MA11 MB03
NA06
4J100 AA01Q AA02P AA15Q AA17Q
AA19Q AA21Q AR16R AR18R
AR22R AR25R AS01R AS11R
BC55H CA04 CA05 CA31
FA10 FA19 FA22 FA29 HA57
HC28 HC30 HC36 HE17 HF01
HF06 JA03 JA05